

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-160967

(43)Date of publication of application : 04.06.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/46  
H01L 41/187

(21)Application number : 2000-352935 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND  
CO LTD

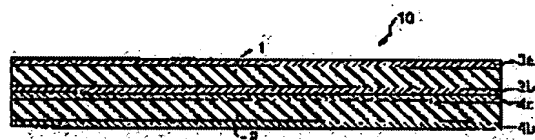
(22)Date of filing : 20.11.2000 (72)Inventor : TAKAHASHI KEIICHI  
NISHIDA MASAMITSU

## (54) PIEZO-ELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezo-electric porcelain composition free from lead and having a practical piezo-electric characteristic.

SOLUTION: The piezo-electric porcelain composition a composite perovskite structure and when the composition is expressed by a general formula:  $(1-x-y-z) \text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-y\text{CaTiO}_3-z\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , the composition is characterized by containing Ba, Ti, O, Bi, Na, Ca, Zn and Nb at such rates that x, y and z in the general formula, respectively satisfy the relationship:  $0.0 < x \leq 0.90$ ,  $0.0 \leq y \leq 0.20$ ,  $0.0 \leq z < 0.05$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3482394
[Date of registration]	10.10.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the piezoelectric-ceramics constituent which has a compound perovskite structure. This constituent General formula :  $(1-x-y-z) \text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}^{1/2} / 2\text{Na}^{1/2}) \text{TiO}_3-y\text{CaTiO}_3-z\text{Ba}(\text{Zn}^{1/3}\text{Nb}^{2/3})$  when it expresses by O3 The piezoelectric-ceramics constituent characterized by including Ba, Ti, O, Bi, Na, calcium, Zn, and Nb at a rate with which x in said general formula, and y and z are satisfied of  $0.0 < x \leq 0.900$ ,  $0 \leq y \leq 0.200$ ,  $0 \leq z < 0.05$ , respectively.

[Claim 2] The piezoelectric-ceramics constituent according to claim 1 which contained MnO<sub>2</sub> in the range of 0.01 % of the weight - 1.0 % of the weight of content.

[Claim 3] The piezoelectric-ceramics constituent according to claim 2 or 3 which contained the rare earth oxide in the range of 0.01 % of the weight - 1.0 % of the weight of content.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the porcelain constituent for piezoelectric devices especially used for the ingredient of a piezo resonator and a radiator, a sensor, an actuator, a buzzer, etc. about the piezoelectric-ceramics constituent used for a piezo-electric ceramic component.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a piezoelectric-ceramics constituent used for piezo-electric ceramic components, such as a piezo-electric ceramic radiator, a piezo-electric ceramic filter, a piezo-electric buzzer, and a piezo-electric sensor, an actuator, the porcelain constituent which uses titanate-acid lead zirconate (PZT) or lead titanate (PT) as a principal component has so far been used widely. Moreover, in order to improve these porcelain properties, added various minute amount additives, such as Mn, or a part of Pb was permuted by Sr etc., or multiple oxides, such as  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , permuted, and it has improved to electrostrictive ceramics with a desired piezo-electric property.

[0003] Moreover, although  $\text{NbO}(\text{Na}, \text{K})_3$  and  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  grade were known as a ferroelectric in which piezoelectric is shown about the piezoelectric-ceramics constituent which does not contain lead, sufficient property was not acquired from the point of the practical engine performance, but it mainly inquired only as a sensor actuator application of a high temperature service.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Piezoelectric-ceramics constituents, such as titanate-acid lead zirconate which is a current typical piezoelectric-ceramics constituent, contain many Pb(s) made into an environment top problem, abandonment processing of this ingredient poses a problem from the viewpoint of environmental protection, and implementation of the ingredient which has the practical piezo-electric property which does not contain lead is desired as an environmental problem takes and is \*\*\*\*(ed). However, the piezoelectric-ceramics constituent with the piezo-electric property more than the PZT system ceramics which contains Pb until now, or PT system ceramics is not realized. Although it needed to heat on the occasion of adhesion hardening, such as lamination, when using it for a common sensor, a common actuator, etc., although the ceramics which uses barium titanate as a principal component had been used only for the application restricted [ ultrasonic vibrator / run undergarment mold ] especially, it could not heat more than the Curie temperature to which a ferroelectricity disappears in a piezoelectric-ceramics constituent, and practical use was not presented.

[0005] This invention is made in order to solve the above technical problems, it does not contain lead, but aims at offering the piezoelectric-ceramics constituent which has a practical piezo-electric property.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The piezoelectric-ceramics constituent of this invention is a piezoelectric-ceramics constituent which has a compound perovskite structure, and this constituent is general formula:  $(1-x-y-z) \text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-y\text{CaTiO}_3-z\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\dots (1)$  When it came out and expresses, x in said general formula, and y and z are  $0.0 < x \leq 0.900$ ,  $0 \leq y \leq 0.20$ , respectively. ... (2)

At a rate with which are satisfied of  $0.0 \leq z < 0.05$ , it is characterized by including Ba, Ti, O, Bi, Na,

calcium, Zn, and Nb.

[0007] Since the lead component is not included, and the problem on an environment is not produced and it has a further comparatively large electromechanical coupling coefficient, the above piezoelectric-ceramics constituents of this invention can be used suitable for piezo-electric ceramic components, such as a piezo-electric ceramic filter, and a piezo-electric ceramic radiator, a piezo-electric sensor, an actuator. Moreover, since the above-mentioned piezoelectric-ceramics constituent has thermal resistance to the temperature of about 150 degrees C or more, it can produce a piezoelectric device using adhesives [ as / whose curing temperature is 150 degrees C ]. the range of Above x -- being related -- x= -- simple BaTiO<sub>3</sub> and (Bi<sup>1</sup> / 2Na<sup>1/2</sup>) TiO<sub>3</sub> which are known as a presentation with well-known having removed 0 and 1.0 -- it is because a piezoelectric-ceramics constituent with the thermal resistance with which practical use can be presented is not obtained if independent. In addition, although the above-mentioned general formula (1) showed the piezoelectric-ceramics constituent of this invention The piezoelectric-ceramics constituent of this invention is not restricted to the constituent which comes to contain the each independent phase of BaTiO<sub>3</sub>, TiO (Bi<sup>1</sup> / 2Na<sup>1/2</sup>)<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub>, and Ba(Zn<sup>1</sup>/3Nb<sup>2</sup>/3) O<sub>3</sub>. It is the constituent which constitutes the perovskite structure with which each atoms Ba, Ti, O, Bi, Na, calcium, Zn, and Nb contain at least at a rate with which are satisfied of the above-mentioned range (2), and these atoms are indicated to be by ABO<sub>3</sub>, and is formed.

[0008] As an accessory constituent of a piezoelectric-ceramics constituent, it is desirable to contain MnO<sub>2</sub> in the range of 0.01 - 1.0 % of the weight of content. It is because especially a mechanical quality factor (acutance of the mechanical vibration in resonance frequency) can be raised among piezo-electric properties.

[0009] Moreover, it is desirable as an accessory constituent of a piezoelectric-ceramics constituent to contain rare earth oxides, such as Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in the range of 0.01 - 1.0 % of the weight of content. It is because the rate of aging of capacity can be reduced, so the stability of a piezo-electric property with the passage of time can be raised.

[0010] In addition, since there is a possibility that the property as piezoelectric ceramics may fall when more above-mentioned accessory constituents than 1.0 % of the weight are added, each addition has 1.0 or less % of the weight desirable although addition of rare earth oxides, such as an accessory constituent, MnO<sub>2</sub>, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, is effective for the further improvement in a piezo-electric property.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is the sectional view of the actuator 10 which used the piezoelectric-ceramics constituent of this invention. An actuator 10 has the electrostrictive ceramics 1 by which Electrodes 3a and 3b were formed in the front face, and the electrostrictive ceramics 2 by which Electrodes 4a and 4b were formed in the front face, and electrostrictive ceramics 1 and 2 is formed by each from the piezoelectric-ceramics constituent of this invention. The electrode 3b forming face of electrostrictive ceramics 1 and the electrode 4a forming face of electrostrictive ceramics 2 fix with adhesives, are united, and form the actuator 10 as a whole. Hereafter, the piezoelectric-ceramics constituent of this invention is explained.

[0012] The piezoelectric-ceramics constituent of this invention has the compound perovskite structure shown by ABO<sub>3</sub> which used BaTiO<sub>3</sub> as the base, and an empirical formula is general formula: (1-x-y-z) BaTiO<sub>3</sub>-x(Bi<sup>1</sup> / 2Na<sup>1/2</sup>) TiO<sub>3</sub>-yCaTiO<sub>3</sub>-zBa(Zn<sup>1</sup>/3Nb<sup>2</sup>/3) O<sub>3</sub>... (1)

it comes out and expresses -- having -- x in the above-mentioned general formula, and y and z -- respectively -- 0.0 < x ≤ 0.90 and 0.0 ≤ y ≤ 0.20 -- and -- ... (2)

It is in the range of 0.0 ≤ z < 0.05. That is, in the perovskite structure shown by ABO<sub>3</sub>, A site is the location which Ba, Bi, Na, and calcium can take, and B site is the location which Ti, Zn, and Nb can take. Since the piezoelectric-ceramics constituent of above this inventions does not contain lead, it does not have a possibility of producing the problem on an environment. Therefore, it becomes possible to manufacture easily the piezo resonator and the charge of radiator material for a sensor actuator and radiators.

[0013] Although the conventional piezoelectric-ceramics constituent which consists of BaTiO<sub>3</sub> did not have sufficient thermal resistance with a comparatively low (127 degrees C) Curie temperature whose ingredient is the critical temperature which loses piezoelectric, since TiO (Bi<sup>1</sup> / 2Na<sup>1/2</sup>)<sub>3</sub> is

added to BaTiO<sub>3</sub>, the piezoelectric-ceramics constituent of this invention shown above can raise thermal resistance, and has the thermal resistance of about 150 degrees C or more. Even if it follows, for example, curing temperature produces a piezoelectric device using the adhesives which are about 150 degrees C, a piezoelectric-ceramics constituent cannot deteriorate easily.

[0014] Furthermore, in the piezoelectric-ceramics constituent of this invention, if CaTiO<sub>3</sub> is added, the more stable perovskite crystal structure can be formed, and if Ba(Zn<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>) O<sub>3</sub> are added, since the dielectric constant of a constituent can be improved, the miniaturization of a piezoelectric device can be attained.

[0015] Since it has a comparatively large electromechanical coupling coefficient (it is the square root of the rate of the converted quantity to the mechanical output to the given electrical input, and the capacity of electric-machine conversion is shown), the piezoelectric-ceramics constituent of this invention shown by the above-mentioned general formula can be used practical as a piezo-electric ceramic filter, a piezo-electric ceramic radiator, a piezo-electric sensor actuator, etc.

[0016] Moreover, if the above-mentioned piezoelectric-ceramics constituent contains 0.01 - 1.0% of the weight of MnO<sub>2</sub>, since it can raise especially a mechanical quality factor among piezo-electric properties, the piezo-electric property which was excellent as electrostrictive ceramics for sensors is acquired.

[0017] Moreover, if the above-mentioned piezoelectric-ceramics constituent contains 0.01 - 1.0% of the weight of a rare earth oxide, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ for example, ], since it can reduce the rate of aging of capacity, the stability of a piezo-electric property with the passage of time can be raised.

[0018]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is explained, the piezoelectric-ceramics constituent of this invention is not limited to the presentation of each sample shown in the following example, and if it is in the presentation range (2) mentioned above, even if it changes the presentation variously, it can acquire the same effectiveness.

[0019] (Example 1) The formation approach of the piezoelectric-ceramics constituent of an example 1 is explained. First, weighing capacity was carried out so that the electrostrictive ceramics finally obtained might serve as a predetermined compounding ratio shown in Table 1, respectively, using BaCO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and NaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and MnCO<sub>3</sub> as a start raw material, and these were enough mixed so that it might become homogeneity with a ball mill. Next, temporary quenching was carried out at 800-1000 degrees C for 2 hours, the ball mill ground the formed compound again, and polyvinyl alcohol was added and corned. 1 shaft press forming of this powder was carried out to the disk with a diameter of 13mm by the pressure of 70MPa(s), and it was calcinated at 1000-1200 degrees C for 2 hours.

[0020] After grinding this disk sample in thickness of 0.3mm, Ag could be burned at 700 degrees C, electrode attachment was performed, 3-5kV [ /mm ] electric field were impressed for 30 minutes into 80-degree C silicone oil after that, polarization processing was performed, and the electrostrictive ceramics of sample numbers 1-27 was obtained.

[0021] Curie point T<sub>c</sub> which is the temperature to which is asked for a piezoelectric constant d<sub>31</sub>, and piezoelectric disappears the coupling coefficient k<sub>p</sub>, the coupling coefficient k<sub>t</sub> in thickness longitudinal-oscillation mode, and mechanical quality factor Q<sub>M</sub> \*\*\*\* in specific-inductive-capacity epsilon<sub>r</sub>, tandelta, and the direction breadth mode of the diameter of a disk from the temperature change of a dielectric constant about the electrostrictive ceramics of these sample numbers 1-27 was measured from temperature with the maximal value of a dielectric constant. Each measurement result is shown in Table 1 and 2. However, the value of ( ) writing shows the transformation point to AF (antiferroelectricity) phase in the column which shows Curie point T<sub>c</sub>. Since piezoelectric disappears in this transformation point, it becomes a heat-resistant standard like Curie point T<sub>c</sub>.

[0022] In addition, for a comparison, the sample (example 1 of a comparison) of the pure barium titanate used for the conventional piezoelectric-ceramics constituent and the measurement result of pure titanate-bismuth sodium (the example 2 of a comparison and example 3 of a comparison) are also doubled, and it is shown in Table 1 and 2.

[0023]

[Table 1]

試料 番号	$\text{BaTiO}_3$ 1-x-y-z	$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ x	$\text{CaTiO}_3$ y	$\text{MnO}_2$ (wt%)
比較例 1	1.00	0.00	0.00	0.0
1	0.90	0.10	0.00	0.0
2	0.80	0.20	0.00	0.0
3	0.70	0.30	0.00	0.0
4	0.60	0.40	0.00	0.0
5	0.50	0.50	0.00	0.0
6	0.30	0.70	0.00	0.0
7	0.15	0.85	0.00	0.0
8	0.10	0.90	0.00	0.0
9	0.07	0.93	0.00	0.0
10	0.05	0.95	0.00	0.0
比較例 2	0.00	1.00	0.00	0.0
11	0.50	0.50	0.00	0.5
12	0.40	0.60	0.00	0.5
13	0.30	0.70	0.00	0.5
14	0.20	0.80	0.00	0.5
15	0.15	0.85	0.00	0.5
16	0.10	0.90	0.00	0.5
17	0.07	0.93	0.00	0.5
18	0.06	0.94	0.00	0.5
19	0.05	0.95	0.00	0.5
20	0.05	0.90	0.05	0.5
比較例 3	0.00	1.00	0.00	0.5
21	0.95	0.00	0.05	0.0
22	0.90	0.05	0.05	0.0
23	0.85	0.10	0.05	0.0
24	0.80	0.10	0.10	0.0
25	0.70	0.10	0.20	0.0
26	0.70	0.20	0.10	0.0
27	0.60	0.20	0.20	0.0

[Table 2]

試料 番号	$\epsilon_r$	$\tan \delta$	$k_p$	$k_t$	$Q_M$	$d_{31}$ (E-11 m/V)	$T_c$ (°C)
比較例 1	1190	0.026	0.201	0.321	112	3.18	127
1	526	0.025	0.203	0.302	137	2.1	180
2	416	0.022	0.182	0.341	99	1.7	196
3	406	0.023	0.175	0.350	80	1.6	203
4	433	0.026	0.169	0.355	72	1.7	212
5	437	0.022	0.164	0.378	75	1.68	242
6	539	0.023	0.195	0.422	73	2.23	257
7	744	0.025	0.203	0.459	82	2.48	270
8	884	0.022	0.202	0.482	90	3.07	(150)
9	1180	0.025	0.166	0.361	97	3.11	(110)
10	433	0.028	0.252	0.462	105	3.79	(130)
比較例 2	402	0.022	0.185	0.441	113	2.08	(190)
11	364	0.017	0.116	0.362	245	1.1	241
12	387	0.013	0.132	0.393	229	1.3	247
13	449	0.015	0.137	0.404	273	1.5	255
14	496	0.012	0.144	0.439	388	1.60	268
15	620	0.012	0.143	0.447	389	1.66	270
16	737	0.015	0.142	0.467	409	2	(150)
17	983	0.109	0.117	0.345	266	2.1	(110)
18	993	0.029	0.090	0.167	209	1.5	(50)
19	433	0.027	0.243	0.443	520	2.7	(130)
20	668	0.015	0.138	0.459	375	1.89	(180)
比較例 3	335	0.02	0.130	0.438	816	1.4	(190)
21	1065	0.048	0.197	0.445	111	3.5	139
22	481	0.027	0.217	0.451	124	3.22	154
23	505	0.023	0.211	0.327	110	3.45	183
24	512	0.021	0.205	0.343	132	3.24	181
25	455	0.023	0.205	0.351	149	2.2	157
26	442	0.025	0.188	0.357	137	1.69	165
27	406	0.025	0.171	0.366	130	1.6	167

[0024] Table 1 and 2 -- sample numbers 1-8 and 11- the Curie point used as a heat-resistant standard or the transformation point to AF phase is 150 degrees C or more, and the electrostrictive ceramics of 16, 20, and 22-27 is understood that an electromechanical coupling coefficient  $k_p$  and  $k_t$  are large enough. On the other hand, it turns out are [ 9 and 10 ] sample numbers and that it reached 17-19 and, as for the electrostrictive ceramics of 21, the Curie point or the transformation point to AF phase is less than 150 degrees C. These piezoelectric-ceramics constituents do not have enough thermal resistance like [ piezoelectric disappears in the temperature of 150 degrees C or less, and ] the sample (example 1 of a comparison) of the pure barium titanate which is a well-known example.

[0025] as mentioned above, the sample numbers 1-8 which were formed in BaTiO<sub>3</sub> by dissolving in TiO (Bi<sub>1</sub> / 2Na<sub>1/2</sub>)<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub> and which do not contain lead at all and 11- it turns out that the electrostrictive ceramics of 16, 20, and 22-27 has thermal resistance and a sufficient electromechanical coupling coefficient  $k_p$ , and sufficient  $k_t$ . therefore, the sample numbers 1-8 of this example and 11- like the electrostrictive ceramics of 16, 20, and 22-27, since it has thermal resistance and a sufficient electromechanical coupling coefficient  $k_p$ , and sufficient  $k_t$ ,  $x$  and  $y$  of the above-mentioned empirical formula (1) can use  $0.0 < x \leq 0.90$  and the piezoelectric-ceramics constituent of the range of  $0.0 \leq y \leq 0.20$  suitable for various piezoelectric devices, respectively. Moreover, it can use suitably as a piezoelectric-ceramics constituent for sensor actuators with which MnO<sub>2</sub> was added among the above-mentioned samples and with which an ingredient especially with the large mechanical quality factor  $Q_M$  is desired since a mechanical quality factor  $Q_M$  rises as it reaches sample-number 11-15 and the electrostrictive ceramics of 20 is shown in Table 1 and 2.

[0026] (Example 2) The formation approach of the piezoelectric-ceramics constituent of an example 2 is explained. First, weighing capacity was carried out so that it might become the predetermined compounding ratio shown in Table 3, respectively, using BaCO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>,



ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and MnCO<sub>3</sub> as a start raw material, and these were enough mixed so that it might become homogeneity with a ball mill. Next, temporary quenching was carried out at 800-1000 degrees C for 2 hours, the ball mill ground the formed compound again, and polyvinyl alcohol was added and corned. 1 shaft press forming of this powder was carried out to the disk with a diameter of 13mm by the pressure of 70MPa(s), and it was calcinated at 1200-1400 degrees C for 2 hours. After grinding this disk sample in thickness of 0.3mm, Ag could be burned at 700 degrees C, electrode attachment was performed, 3-5kV [ /mm ] electric field were impressed for 30 minutes into 80-degree C silicone oil after that, polarization processing was performed, and the electrostrictive ceramics of sample numbers 28-38 was obtained.

[0027] A piezoelectric constant  $d_{31}$  and Curie point  $T_c$  were measured for the coupling coefficient  $k_p$ , the coupling coefficient  $k_t$  in thickness longitudinal-oscillation mode, and mechanical quality factor  $Q_M$  \*\*\*\* in specific-inductive-capacity  $\epsilon_{\text{pinr}}$ ,  $\tan\delta$ , and the direction breadth mode of the diameter of a disk like [ electrostrictive ceramics / of these sample numbers 28-38 ] the above-mentioned example 1. Each measurement result is shown in Table 3 and 4.

[0028]

[Table 3]

試料 番号	BaTiO <sub>3</sub> 1-x-y-z	(Bi <sub>1/2</sub> Na <sub>1/2</sub> )TiO <sub>3</sub> x	CaTiO <sub>3</sub> y	Ba(Zn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> z	MnO <sub>2</sub> (wt%)
28	0.98	0.00	0.00	0.02	0.0
29	0.84	0.10	0.05	0.01	0.0
30	0.49	0.50	0.00	0.01	0.0
31	0.14	0.80	0.05	0.01	0.0
32	0.14	0.85	0.00	0.01	0.0
33	0.14	0.85	0.00	0.01	1.0
34	0.93	0.00	0.05	0.02	0.0
35	0.78	0.00	0.20	0.02	0.0
36	0.73	0.15	0.10	0.02	0.0
37	0.78	0.20	0.00	0.02	0.0
38	0.60	0.20	0.15	0.05	0.0

[Table 4]

試料 番号	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$k_p$	$k_t$	$Q_M$	$d_{31}$ (E-11 m/V)	$T_c$ (°C)
28	2700	0.025	-	-	-	-	96
29	468	0.023	0.176	0.345	117	2.14	150
30	453	0.024	0.153	0.353	89	1.58	223
31	793	0.025	0.195	0.428	83	2.42	238
32	836	0.023	0.198	0.435	87	2.44	244
33	634	0.013	0.126	0.442	376	1.82	245
34	2414	0.024	0.165	0.238	189	4.6	102
35	1579	0.103	0.182	0.279	136	3.6	116
36	481	0.023	0.216	0.382	120	2.28	155
37	436	0.024	0.207	0.321	132	2.03	166
38	1075	0.033	0.188	0.329	134	3.27	123

[0029] From Table 3 and 4, the Curie point is 150 degrees C or more, and sample numbers 29-33

and the electrostrictive ceramics of 36 and 37 are understood that thermal resistance is good and comparatively larger than the electrostrictive ceramics of sample numbers 28, 34, and 38.

[ electromechanical coupling coefficients  $k_p$  and  $k_t$  ] Like the electrostrictive ceramics of a sample number 38, when the amount  $z$  of  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  is 0.05wt(s)%, since the Curie point falls too much, it is unsuitable.

[0030] As mentioned above, it turns out that the sample numbers 29-33 which were formed in  $\text{BaTiO}_3$  by dissolving in  $\text{TiO}$  ( $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$ ) $_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ , and  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and which do not contain lead at all, and the electrostrictive ceramics of 36 and 37 have thermal resistance and a sufficient electromechanical coupling coefficient  $k_p$ , and sufficient  $k_t$ . Therefore, like the sample numbers 29-33 of this example 2, and the electrostrictive ceramics of 36 and 37, since it has thermal resistance and a sufficient electromechanical coupling coefficient  $k_p$ , and sufficient  $k_t$ ,  $x$  of the above-mentioned empirical formula (1), and  $y$  and  $z$  can use the piezoelectric-ceramics constituent of the range of  $0.0 < x \leq 0.90$ ,  $0.0 \leq y \leq 0.20$ , and  $0.0 \leq z < 0.05$  suitable for various piezoelectric devices.

[0031]  $\text{MnO}_2$  among the above-mentioned samples -- 1.0wt(s)% -- since a mechanical quality factor QM rises as shown in Table 3 and 4, the electrostrictive ceramics of the added sample number 33 can be suitably used as a piezoelectric-ceramics constituent for sensor actuators with which an ingredient especially with the large mechanical quality factor QM is desired. [ moreover, ]

[0032] (Example 3) The formation approach of the piezoelectric-ceramics constituent of an example 3 is explained. First, weighing capacity was carried out so that the electrostrictive ceramics finally obtained, using  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  as a start raw material might serve as a predetermined compounding ratio shown in Table 5, and these were enough mixed so that it might become homogeneity with a ball mill. Next, temporary quenching was carried out at 800-1000 degrees C for 2 hours, the ball mill ground the formed compound again, and polyvinyl alcohol was added and corned. 1 shaft press forming of this powder was carried out to the disk with a diameter of 13mm by the pressure of 70MPa(s), and it was calcinated at 1200-1400 degrees C for 2 hours.

[0033] After grinding this disk sample in thickness of 0.3mm, Ag could be burned at 700 degrees C, electrode attachment was performed, 3-5kV [ /mm ] electric field were impressed for 30 minutes into 80-degree C silicone oil after that, polarization processing was performed, and the electrostrictive ceramics of sample numbers 39-45 was obtained.

[0034] About the electrostrictive ceramics of these sample numbers 39-45, like the example 1, it asked for the coupling coefficient  $k_p$ , the coupling coefficient  $k_t$  in thickness longitudinal-oscillation mode, and mechanical quality factor QM in specific-inductive-capacity  $\epsilon_{\text{long}}$ ,  $\tan\delta$ , and the direction breadth mode of the diameter of a disk, and asked for the capacity rate of change of 1000 hours after further. Each measurement result is shown in Table 5 and 6.

[0035]

[Table 5]

試料 番号	$\text{BaTiO}_3$ $1-x-y-z$	$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ $x$	$\text{CaTiO}_3$ $y$	$\text{MnO}_2$ (wt%)	希土類酸化物	
					種類	添加量 (wt%)
39	0.10	0.85	0.05	0.50	—	0.0
40	0.10	0.85	0.05	0.50	$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.5
41	0.10	0.85	0.05	0.50	$\text{Y}_2\text{O}_3$	1.0
42	0.10	0.85	0.05	0.50	$\text{Y}_2\text{O}_3$	1.5
43	0.10	0.85	0.05	0.50	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.5
44	0.10	0.85	0.05	0.50	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	0.5
45	0.10	0.85	0.05	0.50	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0.5

[Table 6]

試料 番号	$\epsilon_r$	$\tan \delta$	$k_p$	$k_t$	$Q_M$	1000h後の容量 変化率(%)
39	617	0.012	0.143	0.446	398	-0.98
40	634	0.012	0.142	0.435	427	-0.53
41	637	0.015	0.126	0.436	404	-0.48
42	654	0.045	0.050	0.165	40	-0.58
43	627	0.012	0.138	0.433	425	-0.50
44	627	0.012	0.139	0.436	415	-0.53
45	624	0.012	0.140	0.435	410	-0.50

[0036] In Table 5 and 6, when a rare earth oxide is added like the electrostrictive ceramics of sample numbers 40-45 by comparing the capacity rate of change 1000 hours after setting to the electrostrictive ceramics of sample numbers 40-45 and a sample number 39, it turns out that the rate of aging of capacity falls. However, even if the rare earth oxide is added, it turns out that coupling coefficients  $k_p$  and  $k_t$  and a mechanical quality factor  $Q_M$  fall that an addition is 1.5wt(s)% like the electrostrictive ceramics of a sample number 42. Since the addition of a rare earth oxide is less than [ 1.0wt% ], sample numbers 40 and 41 and the electrostrictive ceramics of 43-45 do not reduce the mechanical quality factor  $Q_M$  which improved by addition of  $MnO_2$ . In addition, although not shown especially in the table 6, each of sample numbers 39-41 and electrostrictive ceramics of 43-45 had the Curie point 150 degrees C or more.

[0037] As a piezoelectric material for sensors, a mechanical quality factor  $Q_M$  is large, and although a stable ingredient may be desired to aging, if the piezoelectric-ceramics ingredient with which the rare earth oxide not more than 1.0wt% was added is used like the sample numbers 40 and 41 of this example 3, and the electrostrictive ceramics of 43-45 in addition to 0.5wt%  $MnO_2$ , a practical sensor actuator can be obtained especially.

[0038]

[Effect of the Invention] Since the piezoelectric-ceramics constituent of this invention has a comparatively large electromechanical coupling coefficient excluding the lead made into the environment top problem and thermal resistance's is good as mentioned above, it can be used useful, for example as an ingredient for piezoelectric devices, such as a sensor actuator, a piezo-electric radiator, and a filter.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the actuator using the piezoelectric-ceramics constituent of this invention.

[Description of Notations]

1 Two Electrostrictive ceramics

3a, 3b, 4a, 4b Electrode

10 Actuator

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

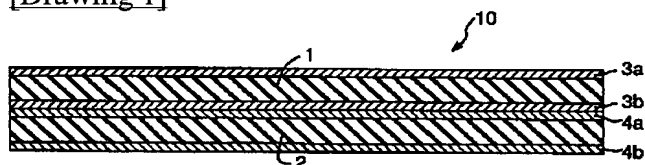
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-160967  
(P2002-160967A)

(43)公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	J 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 J

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-352935(P2000-352935)

(22)出願日 平成12年11月20日(2000.11.20)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 高橋 慶一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 西田 正光

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA04 AA06 AA11 AA14  
AA26 AA35 BA10

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57)【要約】

【課題】 鉛を含有せず、実用的な圧電特性を有する圧電磁器組成物を提供する。

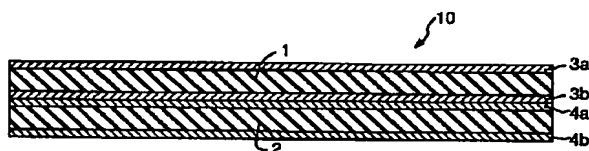
【解決手段】 本発明の圧電磁器組成物は、複合ペロブスカイト構造を有する圧電磁器組成物であって、該組成物は、一般式： $(1-x-y-z)BaTiO_3-x(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-yCaTiO_3-zBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ で表現したときに、前記一般式中のx、yおよびzがそれぞれ、

0.  $0 < x \leq 0.90$

0.  $0 \leq y \leq 0.20$

0.  $0 \leq z < 0.05$

を満足するような割合で、Ba、Ti、O、Bi、Na、Ca、ZnおよびNbを含むことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複合ペロブスカイト構造を有する圧電磁器組成物であって、該組成物は、一般式： $(1-x-y-z)BaTiO_3-x(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-yCaTiO_3-zBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ で表現したときに、前記一般式中の $x$ 、 $y$ および $z$ がそれぞれ、

$$0.0 < x \leq 0.90$$

$$0.0 \leq y \leq 0.20$$

$$0.0 \leq z < 0.05$$

を満足するような割合で、 $Ba$ 、 $Ti$ 、 $O$ 、 $Bi$ 、 $Na$ 、 $Ca$ 、 $Zn$ および $Nb$ を含むことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】  $MnO_2$ を含有率0.01重量%～1.0重量%の範囲で含有した請求項1に記載の圧電磁器組成物。

【請求項3】 希土類酸化物を含有率0.01重量%～1.0重量%の範囲で含有した請求項2または3に記載の圧電磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電セラミック素子に用いられる圧電磁器組成物に関し、特に、圧電共振子及び発振子の材料や、センサ、アクチュエータ及びプザーなどに用いられる圧電素子用の磁器組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】圧電セラミック発振子、圧電セラミックフィルタや圧電プザーや圧電センサ及びアクチュエータなどの圧電セラミック素子に用いられる圧電磁器組成物としては、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）またはチタン酸鉛（PT）を主成分とする磁器組成物がこれまで広く用いられてきた。また、これらの磁器特性を改善するために $Mn$ 等種々の微量添加物を添加したり、 $Pb$ の一部を $Sr$ 等で置換したり、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ な

$$\text{一般式：}(1-x-y-z)BaTiO_3-x(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-yCaTiO_3-zBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \cdots (1)$$

で表現したときに、前記一般式中の $x$ 、 $y$ および $z$ がそれぞれ、

$$0.0 < x \leq 0.90$$

$$0.0 \leq y \leq 0.20 \cdots (2)$$

$$0.0 \leq z < 0.05$$

を満足するような割合で、 $Ba$ 、 $Ti$ 、 $O$ 、 $Bi$ 、 $Na$ 、 $Ca$ 、 $Zn$ および $Nb$ を含むことを特徴とする。

【0007】上記のような本発明の圧電磁器組成物は、鉛成分を含んでいないため、環境上の問題を生じることがなく、さらに、比較的大きい電気機械結合係数を有するので、圧電セラミックフィルタや圧電セラミック発振子、圧電センサ及びアクチュエータなどの圧電セラミック素子に好適に用いることができる。また、上記圧電磁器組成物は、約150℃以上の温度に対して耐熱性を有するので、硬化温度が150℃であるような接着剤を用

\* どの複合酸化物で置換して、所望の圧電特性をもつ圧電セラミックスに改良してきた。

【0003】また、鉛を含有しない圧電磁器組成物に関しては（ $Na$ 、 $K$ ） $NbO_3$ や $Bi_4Ti_3O_{12}$ 等が圧電性を示す強誘電体として知られているが、実用上の性能の点から十分な特性が得られておらず、主に高温用のセンサ・アクチュエータ用途としてのみ検討されていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】現在の代表的な圧電磁器組成物であるチタン酸ジルコン酸鉛等の圧電磁器組成物は環境上問題とされる $Pb$ を多く含有しており、環境問題がとりざたされるに従い、環境保護の観点より、この材料の廃棄処理が問題となっており、鉛を含有しない実用的な圧電特性を有する材料の実現が望まれている。しかしながら、これまで $Pb$ を含有するPZT系セラミックスやPT系セラミックス以上の圧電特性をもつ圧電磁器組成物は実現されていない。なかでもランジュバン型超音波振動子等の限られた用途にのみチタン酸バリウムを主成分とするセラミックスが用いられてきたが、一般的なセンサやアクチュエータなどに使用する場合、張り合わせなどの接着硬化の際に加熱する必要があるが、圧電磁器組成物において強誘電性が消失するキュリー温度以上に加熱することができず、実用に供されていなかった。

【0005】本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、鉛を含有せず、実用的な圧電特性を有する圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の圧電磁器組成物は、複合ペロブスカイト構造を有する圧電磁器組成物であって、該組成物は、

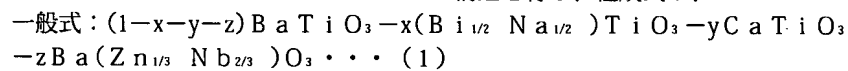
いて圧電素子を作製することができる。上記 $x$ の範囲に関して、 $x=0$ 及び1.0を除いたのは、公知な組成として知られる単純な $BaTiO_3$ および $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ 単独では実用に供しうる耐熱性をもった圧電磁器組成物が得られないからである。なお、本発明の圧電磁器組成物を上記の一般式（1）で示したが、本発明の圧電磁器組成物は、 $BaTiO_3$ と、 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ と、 $CaTiO_3$ と、 $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ との各独立した相を含んでなる組成物に限られるのではなく、少なくとも、各原子 $Ba$ 、 $Ti$ 、 $O$ 、 $Bi$ 、 $Na$ 、 $Ca$ 、 $Zn$ および $Nb$ が、上記の範囲（2）を満足するような割合で含有されており、これらの原子が $ABO_3$ で示されるペロブスカイト構造を構成して形成される組成物である。

【0008】圧電磁器組成物の副成分として、 $MnO_2$

を含有率0.01~1.0重量%の範囲で含有することが好ましい。圧電特性のうち、特に機械的品質係数（共振周波数における機械振動の尖鋭度）を向上させることができるからである。

【0009】また、圧電磁器組成物の副成分として、 $Y_2O_3$ などの希土類酸化物を含有率0.01~1.0重量%の範囲で含有することが好ましい。容量の経時変化率を低下させることができるので、圧電特性の経時安定性を向上させることができるからである。

【0010】なお、副成分、 $MnO_2$ および、 $Y_2O_3$ などの希土類酸化物の添加は、圧電特性のさらなる向上に効果的であるが、上記副成分を1.0重量%よりも多く添加すると、圧電磁器としての特性が低下してしまう恐れがあるため、添加量はいずれも1.0重量%以下が好ましい。



で表現され、上記一般式中のx、y及びzがそれぞれ、

$$0.0 < x \leq 0.90、$$

$$0.0 \leq y \leq 0.20、\text{及び}\cdots(2)$$

$$0.0 \leq z < 0.05$$

の範囲にある。すなわち、 $ABO_3$ で示されるペロブスカイト構造において、Aサイトは、Ba、Bi、Na、およびCaがとり得る位置であり、Bサイトは、Ti、ZnおよびNbがとり得る位置である。上記のような本発明の圧電磁器組成物は鉛を含有しないので、環境上の問題を生じる恐れがない。従って、センサ・アクチュエータ及び発振子用の圧電共振子及び発振子用材料を容易に製造することが可能となる。

【0013】 $BaTiO_3$ からなる従来の圧電磁器組成物は、材料が圧電性を失う臨界温度であるキュリー温度が比較的低く（127℃）、十分な耐熱性を有していなかったが、上記に示した本発明の圧電磁器組成物は、 $BaTiO_3$ に、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ が加えられているので、耐熱性を向上させることができ、約150℃以上の耐熱性を有する。従って、例えば、硬化温度が150℃程度である接着剤を用いて圧電素子を作製しても、圧電磁器組成物が劣化しにくい。

【0014】さらに、本発明の圧電磁器組成物において、 $CaTiO_3$ が加えられれば、より、安定なペロブスカイト結晶構造を形成することができ、また、 $Ba(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ が加えられれば、組成物の誘電率を向上させるので、圧電素子の小型化を図ることができる。

【0015】上記の一般式で示される本発明の圧電磁器組成物は、比較的大きい電気機械結合係数（与えられた電気入力に対する機械出力への変換量の割合の平方根で、電気-機械変換の能力を示す）を有するので、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子及び圧電センサ・アクチュエータ等として実用的に用いることがで

\*【0011】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の圧電磁器組成物を用いたアクチュエータ10の断面図である。アクチュエータ10は、電極3aおよび3bが表面に形成された圧電セラミックス1と、電極4aおよび4bが表面に形成された圧電セラミックス2とを有し、圧電セラミックス1および2はいずれも本発明の圧電磁器組成物から形成される。圧電セラミックス1の電極3b形成面と、圧電セラミックス2の電極4a形成面とが接着剤によって固着されて一体となり、全体としてアクチュエータ10を形成している。以下、本発明の圧電磁器組成物について説明する。

【0012】本発明の圧電磁器組成物は、 $BaTiO_3$ をベースにした $ABO_3$ で示される複合ペロブスカイト構造を有し、組成式が、

きる。

【0016】また、上記の圧電磁器組成物が、0.01~1.0重量%の $MnO_2$ を含有すれば、圧電特性のうち、特に機械的品質係数を向上させることができるので、センサ用圧電セラミックスとして優れた圧電特性が得られる。

【0017】また、上記の圧電磁器組成物が、0.01~1.0重量%の希土類酸化物、例えば $Y_2O_3$ を含有すれば、容量の経時変化率を低下させることができるので、圧電特性の経時安定性を向上させることができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の具体例を説明するが、本発明の圧電磁器組成物は、下記の実施例に示す各試料の組成に限定されるものではなく、上述した組成範囲(2)内であれば、その組成を様々に変化させても同様の効果を得ることができる。

【0019】（実施例1）実施例1の圧電磁器組成物の形成方法を説明する。まず、出発原料として $BaCO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $TiO_2$ 、及び $MnCO_3$ を用い、最終的に得られる圧電セラミックスが表1にそれぞれ示される所定の配合比となるように秤量し、これらをボールミルで均一になるように十分混合した。次に、800~1000℃で2時間仮焼し、形成された化合物を再びボールミルで粉碎し、ポリビニルアルコールを加えて造粒した。この粉末を70MPaの圧力で直径13mmの円板に一軸プレス成形し、1000~1200℃で2時間焼成した。

【0020】この円板試料を0.3mmの厚さに研磨した後、Agを700℃で焼き付けて電極付けを行い、その後80℃のシリコン油中において3~5KV/mmの電界を30分間印加して分極処理を行い、試料番号1~27の圧電セラミックスを得た。

【0021】これらの試料番号1~27の圧電セラミッ



クスについて、比誘電率 $\epsilon_r$ 、 $\tan \delta$ 、円板径方向広がりモードの結合係数 $k_r$ 、厚み縦振動モードの結合係数 $k_t$ 、機械的品質係数 $Q$ 及び圧電定数 $d_{31}$ を求め、また誘電率の温度変化より、圧電性が消失する温度であるキュリー点 $T_c$ を誘電率の極大値をもつ温度より測定した。各測定結果を表1および表2に示す。ただしキュリー点 $T_c$ を示す欄で( )書きの値は、AF(反強誘電性)相への変態点を示す。この変態点で圧電性が消失す\*

\*るので、キュリー点 $T_c$ と同様に耐熱性の目安となる。

【0022】なお、比較のために、従来の圧電磁器組成物に用いられている純粋なチタン酸バリウムの試料(比較例1)、および、純粋なチタン酸ビスマスナトリウム(比較例2及び比較例3)の測定結果も合わせて表1および表2に示す。

【0023】

【表1】

試料 番号	BaTiO <sub>3</sub> 1-x-y-z	(Bi <sub>1/2</sub> Na <sub>1/2</sub> )TiO <sub>3</sub> x	CaTiO <sub>3</sub> y	MnO <sub>2</sub> (wt%)
比較例1	1.00	0.00	0.00	0.0
1	0.90	0.10	0.00	0.0
2	0.80	0.20	0.00	0.0
3	0.70	0.30	0.00	0.0
4	0.60	0.40	0.00	0.0
5	0.50	0.50	0.00	0.0
6	0.30	0.70	0.00	0.0
7	0.15	0.85	0.00	0.0
8	0.10	0.90	0.00	0.0
9	0.07	0.93	0.00	0.0
10	0.05	0.95	0.00	0.0
比較例2	0.00	1.00	0.00	0.0
11	0.50	0.50	0.00	0.5
12	0.40	0.60	0.00	0.5
13	0.30	0.70	0.00	0.5
14	0.20	0.80	0.00	0.5
15	0.15	0.85	0.00	0.5
16	0.10	0.90	0.00	0.5
17	0.07	0.93	0.00	0.5
18	0.06	0.94	0.00	0.5
19	0.05	0.95	0.00	0.5
20	0.05	0.90	0.05	0.5
比較例3	0.00	1.00	0.00	0.5
21	0.95	0.00	0.05	0.0
22	0.90	0.05	0.05	0.0
23	0.85	0.10	0.05	0.0
24	0.80	0.10	0.10	0.0
25	0.70	0.10	0.20	0.0
26	0.70	0.20	0.10	0.0
27	0.60	0.20	0.20	0.0

【表2】

試料 番号	$\epsilon_r$	$\tan \delta$	$k_p$	$k_t$	$Q_M$	$d_{31}$ (E-11 m/V)	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
比較例 1	1190	0.026	0.201	0.321	112	3.18	127
1	526	0.025	0.203	0.302	137	2.1	180
2	416	0.022	0.182	0.341	99	1.7	196
3	406	0.023	0.175	0.350	80	1.6	203
4	433	0.026	0.169	0.355	72	1.7	212
5	437	0.022	0.164	0.378	75	1.68	242
6	539	0.023	0.195	0.422	73	2.23	257
7	744	0.025	0.203	0.459	82	2.48	270
8	884	0.022	0.202	0.482	90	3.07	(150)
9	1180	0.025	0.166	0.361	97	3.11	(110)
10	433	0.028	0.252	0.462	105	3.79	(130)
比較例 2	402	0.022	0.185	0.441	113	2.08	(190)
11	364	0.017	0.116	0.362	245	1.1	241
12	387	0.013	0.132	0.393	229	1.3	247
13	449	0.015	0.137	0.404	273	1.5	255
14	496	0.012	0.144	0.439	388	1.60	268
15	620	0.012	0.143	0.447	389	1.66	270
16	737	0.015	0.142	0.467	409	2	(150)
17	983	0.109	0.117	0.345	266	2.1	(110)
18	993	0.029	0.090	0.167	209	1.5	(50)
19	433	0.027	0.243	0.443	520	2.7	(130)
20	668	0.015	0.138	0.459	375	1.89	(180)
比較例 3	335	0.02	0.130	0.438	816	1.4	(190)
21	1065	0.048	0.197	0.445	111	3.5	139
22	481	0.027	0.217	0.451	124	3.22	154
23	505	0.023	0.211	0.327	110	3.45	183
24	512	0.021	0.205	0.343	132	3.24	181
25	455	0.023	0.205	0.351	149	2.2	157
26	442	0.025	0.188	0.357	137	1.69	165
27	406	0.025	0.171	0.366	130	1.6	167

【0024】表1および表2より、試料番号1～8、11～16、20および22～27の圧電セラミックスは、耐熱性の目安となるキュリー点またはA/F相への変態点が150℃以上であり、電気機械結合係数 $k_p$ や $k_t$ が十分大きいことがわかる。一方、試料番号9、10、17～19および21の圧電セラミックスは、キュリー点またはA/F相への変態点が150℃を下回っていることが分かる。これらの圧電磁器組成物は、150℃以下の温度において圧電性が消失してしまい、公知な例である純粋なチタン酸バリウムの試料（比較例1）と同様に耐熱性が十分ではない。

【0025】以上のように、 $\text{BaTiO}_3$ に $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 及び $\text{CaTiO}_3$ を固溶して形成された、鉛を全く含まない試料番号1～8、11～16、20および22～27の圧電セラミックスは、十分な耐熱性および電気機械結合係数 $k_p$ や $k_t$ を有することがわかる。従って、本実施例の試料番号1～8、11～16、20および22～27の圧電セラミックスのように、上記組成式(1)の $x$ 及び $y$ がそれぞれ $0.0 < x \leq 0.9$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.20$ の範囲の圧電磁器組成物は、十分な耐熱性および電気機械結合係数 $k_p$ や $k_t$ を有するので、様々な圧電素子に好適に使用することができる。

また、上記の試料のうち、 $\text{MnO}_2$ が添加された試料番号11～15および20の圧電セラミックスは、表1および表2に示されるように、機械的品質係数 $Q_M$ が上昇するので、特に機械的品質係数 $Q_M$ が大きい材料が望まれるセンサ・アクチュエータ用圧電磁器組成物として好適に用いることができる。

【0026】（実施例2）実施例2の圧電磁器組成物の形成方法を説明する。まず、出発原料として $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 及び $\text{MnCO}_3$ を用いて、表3にそれぞれ示される所定の配合比となるように秤量し、これらをボールミルで均一になるように十分混合した。次に、800～1000℃で2時間仮焼し、形成された化合物を再びボールミルで粉砕し、ポリビニルアルコールを加えて造粒した。この粉末を70MPaの圧力で直径13mmの円板に一軸プレス成形し、1200～1400℃で2時間焼成した。この円板試料を0.3mmの厚さに研磨した後、Agを700℃で焼き付けて電極付けを行い、その後80℃のシリコン油中において3～5KV/mmの電界を30分間印加して分極処理を行い、試料番号28～38の圧電セラミックスを得た。

【0027】これらの試料番号28～38の圧電セラミ

ックスについて、上述の実施例1と同様に、比誘電率 $\epsilon_r$ 、 $\tan \delta$ 、円板径方向広がりモードの結合係数 $k_p$ 、厚み縦振動モードの結合係数 $k_t$ 、機械的品質係数 $Q_M$ 及び圧電定数 $d_{31}$ 、キュリー点 $T_c$ を測定した。各測定結\*

\* 果を表3および表4に示す。

【0028】

【表3】

試料 番号	BaTiO <sub>3</sub> 1-x-y-z	(Bi <sub>1/2</sub> Na <sub>1/2</sub> )TiO <sub>3</sub> x	CaTiO <sub>3</sub> y	Ba(Zn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> z	MnO <sub>2</sub> (wt%)
28	0.98	0.00	0.00	0.02	0.0
29	0.84	0.10	0.05	0.01	0.0
30	0.49	0.50	0.00	0.01	0.0
31	0.14	0.80	0.05	0.01	0.0
32	0.14	0.85	0.00	0.01	0.0
33	0.14	0.85	0.00	0.01	1.0
34	0.93	0.00	0.05	0.02	0.0
35	0.78	0.00	0.20	0.02	0.0
36	0.73	0.15	0.10	0.02	0.0
37	0.78	0.20	0.00	0.02	0.0
38	0.60	0.20	0.15	0.05	0.0

【表4】

試料 番号	$\epsilon_r$	$\tan \delta$	$k_p$	$k_t$	$Q_M$	$d_{31}$ (E-11 m/V)	$T_c$ (°C)
28	2700	0.025	-	-	-	-	96
29	468	0.023	0.176	0.345	117	2.14	150
30	453	0.024	0.163	0.353	89	1.58	223
31	793	0.025	0.195	0.428	83	2.42	238
32	836	0.023	0.198	0.435	87	2.44	244
33	634	0.013	0.126	0.442	376	1.82	245
34	2414	0.024	0.165	0.238	189	4.6	102
35	1579	0.103	0.182	0.279	136	3.6	115
36	481	0.023	0.216	0.382	120	2.28	155
37	436	0.024	0.207	0.321	132	2.03	166
38	1075	0.033	0.188	0.329	134	3.27	123

【0029】表3および表4より、試料番号29～33、36および37の圧電セラミックスは、キュリー点が150℃以上であり、試料番号28、34および38の圧電セラミックスよりも、耐熱性が良好であり、電気機械結合係数 $k_p$ および $k_t$ も比較的大きいことがわかる。試料番号38の圧電セラミックスのように、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>の量zが0.05wt%の場合には、キュリー点が下がりすぎるため不適である。

【0030】以上のように、BaTiO<sub>3</sub>に(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>及びBa(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>を固溶して形成された、鉛を全く含まない試料番号

29～33、36および37の圧電セラミックスは、十分な耐熱性および電気機械結合係数 $k_p$ や $k_t$ を有することが分かる。従って、本実施例2の試料番号29～33、36および37の圧電セラミックスのように、上記組成式(1)のx、yおよびzが、0.0<x≤0.90、0.0≤y≤0.20及び0.0≤z<0.05の範囲の圧電磁器組成物は、十分な耐熱性および電気機械結合係数 $k_p$ や $k_t$ を有するので、様々な圧電素子に好適に使用することができる。

【0031】また、上記の試料のうち、MnO<sub>2</sub>が1.0wt%添加された試料番号33の圧電セラミックス

は、表3および表4に示されるように、機械的品質係数 $Q_M$ が上昇するので、特に機械的品質係数 $Q_M$ が大きい材料が望まれるセンサ・アクチュエータ用圧電磁器組成物として好適に用いることができる。

【0032】（実施例3）実施例3の圧電磁器組成物の形成方法を説明する。まず、出発原料として $BaCO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $NaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MnCO_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 及び $Yb_2O_3$ を用いて最終的に得られる圧電セラミックスが表5に示す所定の配合比となるように秤量し、これらをボールミルで均一になるように十分混合した。次に、800～1000℃で2時間仮焼し、形成された化合物を再びボールミルで粉碎し、ポリビニルアルコールを加えて造粒した。この粉末を70MPaの圧力で直径13mmの円板に一軸プレス成形し、1200～1400℃で2時間焼成し\*

た。

【0033】この円板試料を0.3mmの厚さに研磨した後、Agを700℃で焼き付けて電極付けを行い、その後80℃のシリコン油中において3～5KV/mmの電界を30分間印加して分極処理を行い、試料番号39～45の圧電セラミックスを得た。

【0034】これらの試料番号39～45の圧電セラミックスについて、実施例1と同様に、比誘電率 $\epsilon_r$ 、 $\tan \delta$ 、円板径方向広がりモードの結合係数 $k_p$ 、厚み縦振動モードの結合係数 $k_t$ 、機械的品質係数 $Q_M$ を求め、さらに、1000時間後の容量変化率を求めた。各測定結果を表5および表6に示す。

【0035】

【表5】

試料 番号	$BaTiO_3$ 1-x-y-z	$(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ x	$CaTiO_3$ y	$MnO_2$ (wt%)	希土類酸化物	
					種類	添加量 (wt%)
39	0.10	0.85	0.05	0.50	—	0.0
40	0.10	0.85	0.05	0.50	$Y_2O_3$	0.5
41	0.10	0.85	0.05	0.50	$Y_2O_3$	1.0
42	0.10	0.85	0.05	0.50	$Y_2O_3$	1.5
43	0.10	0.85	0.05	0.50	$Dy_2O_3$	0.5
44	0.10	0.85	0.05	0.50	$Ho_2O_3$	0.5
45	0.10	0.85	0.05	0.50	$Yb_2O_3$	0.5

【表6】

試料 番号	$\epsilon_r$	$\tan \delta$	$k_p$	$k_t$	$Q_M$	1000h後の容量 変化率(%)
39	617	0.012	0.143	0.446	398	-0.98
40	634	0.012	0.142	0.435	427	-0.53
41	637	0.015	0.126	0.436	404	-0.48
42	654	0.045	0.050	0.165	40	-0.58
43	627	0.012	0.138	0.433	425	-0.50
44	627	0.012	0.139	0.436	415	-0.53
45	624	0.012	0.140	0.436	410	-0.50

【0036】表5および表6において、試料番号40～45と試料番号39の圧電セラミックスにおいて1000時間後の容量変化率を比べることにより、試料番号40～45の圧電セラミックスのように希土類酸化物が添加されると、容量の経時変化率が低下することがわかる。ただし、希土類酸化物が添加されていても、試料番号42の圧電セラミックスのように、添加量が1.5wt%であると、結合係数 $k_p$ および $k_t$ 、ならびに機械的品質係数 $Q_M$ が低下してしまうことがわかる。試料番号40、41および43～45の圧電セラミックスは、希土類酸化物の添加量が1.0wt%以下であるので、M

50  $nO_2$ の添加によって向上された機械的品質係数 $Q_M$ を低下させることもない。なお、表6に特に示さないが、試料番号39～41および43～45の圧電セラミックスはいずれも150℃以上のキュリー点を有していた。

【0037】センサ用圧電材料としては、機械的品質係数 $Q_M$ が大きく、かつ、経時変化に対して安定な材料が望まれる場合があるが、本実施例3の試料番号40、41および43～45の圧電セラミックスのように、0.5wt%の $MnO_2$ に加えて、1.0wt%以下の希土類酸化物が添加された圧電磁器材料を用いると、特に実用的なセンサ・アクチュエータを得ることができる。

## 【0038】

【発明の効果】 上述したように、本発明の圧電磁器組成物は、環境上問題とされている鉛を含まず、電気機械結合係数が比較的大きく、耐熱性も良好であるので、例えばセンサ・アクチュエータや圧電発振子やフィルタ等の圧電素子用の材料として、有用に使用することができる。

## \* 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の圧電磁器組成物を用いたアクチュエータを示す図である。

## 【符号の説明】

1、2 圧電セラミックス

3a、3b、4a、4b 電極

\* 10 アクチュエータ

【図1】

